

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

3
1c971 U.S. PTO
10/082250
02/26/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 1日

出願番号

Application Number:

特願2001-056683

[ST.10/C]:

[JP 2001-056683]

出願人

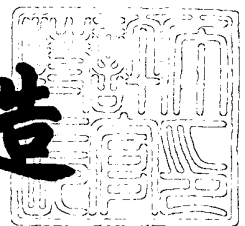
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社
学校法人東京理科大学

2002年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3004549

【書類名】 特許願

【整理番号】 TYP-00075

【提出日】 平成13年 3月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 林 高弘

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 石切山 守

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 杉山 雅彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

 【氏名】 齋藤 泰和

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000125370

 【氏名又は名称】 学校法人東京理科大学

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709128

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素ガス生成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、

触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させる反応タンクと、

前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する供給装置と、

水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、

を含む水素ガス生成装置。

【請求項 2】 触媒及び触媒を加熱する加熱器を備えると共にナフタレン及び水素ガスが供給され、ナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる再生タンクを更に含む請求項 1 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 3】 前記分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に含む請求項 2 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 4】 前記水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記再生タンク内に供給するようにした請求項 3 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 5】 水素ガスを水素ガス生成装置の外部から前記再生タンク内に供給するようにした請求項 2～4 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 6】 デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、

触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、燃料が供給されたときには供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させ、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる反応再生兼用タンクと、

前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンク

に供給する第 1 の供給装置と、

水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、

水素ガス及び前記分離タンク内のナフタレンを前記反応再生兼用タンクに供給する第 2 の供給装置と、

を含む水素ガス生成装置。

【請求項 7】前記分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に含む請求項 6 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 8】前記水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記反応再生兼用タンクに供給するようにした請求項 7 記載の水素ガス生成装置。

【請求項 9】水素ガスを水素ガス生成装置の外部から前記反応再生兼用タンクに供給するようにした請求項 6～8 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 10】脱水素反応しなかった未反応デカリンを回収する未反応デカリン回収装置を更に含む請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 11】回収した未反応デカリンを、貯留タンクまたは分離タンクに供給するようにした請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 12】脱水素反応により生じた水素ガス量を検出する水素ガス量検出器と、

前記水素ガス量検出器で検出された水素ガス量が所定値以上となるように前記触媒上の燃料の量を制御する制御手段と、

を更に含む請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 13】前記分離タンク内にナフタレンを貯蔵するようにした請求項 1～12 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 14】水素化反応により生成されたテトラリンまたはデカリンを貯留タンクに供給するようにした請求項 2～13 のいずれか 1 項記載の水素ガス生成装置。

【請求項 15】前記水素ガス分離手段は、ナフタレン及びデカリンを吸着し、かつ水素ガスを透過する吸着透過装置、水素ガス分離膜、または反応によって生

じたナフタレン及び水素ガスを冷却する冷却装置のいずれか1つである請求項1～14のいずれか1項記載の水素ガス生成装置。

【請求項16】前記触媒は炭素担持Pt触媒、炭素担持Pt-Ir複合金属触媒、炭素担持Pt-Re複合金属触媒、及び炭素担持Pt-W複合金属触媒のいずれか1つである請求項1～15のいずれか1項記載の水素ガス生成装置。

【請求項17】前記デカリンを主成分とする燃料は、デカリンとテトラリンとの混合燃料、またはデカリンを含むナフテン系燃料である請求項1～16のいずれか1項記載の水素ガス生成装置。

【請求項18】前記燃料と分離してテトラリンを貯留し、該テトラリンを加熱された触媒上で、前記燃料の脱水素反応の前に脱水素反応させた請求項1～17のいずれか1項記載の水素ガス生成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素ガス生成装置に係り、特に、電気自動車等の車両に搭載可能でかつ車両に搭載された燃料電池に水素ガスを供給することができる水素ガス生成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の電気自動車は、車両の駆動力を得るための電源としての燃料電池、及びこの燃料電池を用いて発電を行なうための燃料である水素または水素を生成するための原燃料を搭載している。水素を搭載する電気自動車では、水素ガスを圧縮して充填したボンベ、または水素を吸蔵する水素吸蔵合金や水素吸着材料により水素を搭載している。一方、原燃料を搭載する電気自動車では、原燃料としてのメタノールまたはガソリン等の炭化水素と、この原燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する水素生成装置とを搭載している。

【0003】

しかしながら、水素吸蔵合金や水素吸着材料では、電気自動車に必要とされる水素貯蔵密度が不十分であり、また水素の吸蔵や吸着等を制御するのが非常に困

難である。一方、原燃料を搭載する電気自動車は、水素を搭載する電気自動車に比較して、1回の燃料補給で走行可能な距離が長いという利点を有しており、炭化水素等の原燃料は水素ガスに比較して輸送等の取り扱いが容易で安全であるという利点も有している。

【0004】

炭化水素の1つであるデカリン（デカヒドロナフタレン）は、常温では殆ど蒸気圧がゼロ（沸点が200℃近傍）で取り扱いし易いことから、上記の原燃料としての使用の可能性が期待されている。

【0005】

デカリンの脱水素化方法としては、デカリンをコバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、テルニウム、ニッケル、及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で光照射し、デカリンから水素を離脱させる方法が知られている（特公平3-9091号公報）。また、有機リン化合物のロジウム錯体の存在下、または有機リン化合物とロジウム化合物との存在下に、デカリンに光照射することによりデカリンから水素を製造する方法が知られている（特公平5-18761号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の水素生成方法を電気自動車の燃料電池等の水素使用装置に適用しようとする場合には、反応転化率が低く脱水素化によって生じたナフタレンや未反応デカリン等が混在しているため、水素使用装置に供給すると水素分圧が低いことから水素使用装置の効率が悪くなる、という問題がある。

【0007】

本発明は、上記問題点を解決すべく成されたもので、デカリン／ナフタレン反応を利用して水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる水素ガス生成装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために第1の発明は、デカリンからなる燃料またはデカリ

ンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させる反応タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する供給装置と、水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、を含んで構成したものである。

【 0 0 0 9 】

本発明では、貯留タンク内のデカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料が触媒上で液膜状態となるように供給され、供給された燃料が加熱された触媒上で脱水素反応される。このデカリンの脱水素反応により、ナフタレン及び水素ガスが生成される。生成された水素ガスは、水素ガス分離手段によって分離して排出され、燃料電池等の水素利用装置に供給される。

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、水素ガス分離手段によって水素ガスを分離しているため、水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる。

【 0 0 1 1 】

第 1 の発明では、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備えると共にナフタレン及び水素ガスが供給され、ナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させてテトラリン（テトラヒドロナフタレン）を生成するか、またはデカリンを再生する再生タンクを更に設けることができる。この再生タンクは、水素生成装置と結合して設けてもよく、水素生成装置と分離してガソリンスタンド等に設置してもよい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明では、分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に設けることができる。この水素ガス貯蔵タンクに貯蔵された水素ガスは、水素使用装置に供給したり、再生タンクに供給してナフタレンの水素化反応に利用することができる。

【 0 0 1 3 】

なお、再生タンクには、水素ガス生成装置の外部から水素ガスを供給することができる。この場合には、水の電気分解により生成した水素ガスを供給することにより、クリーンなシステムを構築することができる。

【 0 0 1 4 】

第2の発明は、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を貯留する貯留タンクと、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備え、燃料が供給されたときには供給された燃料を加熱された触媒上で脱水素反応させ、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを加熱された触媒上で水素化反応させる反応再生兼用タンクと、前記貯留タンク内の燃料を前記触媒上で液膜状態となるように前記反応タンクに供給する第1の供給装置と、水素ガス分離手段を備えると共にデカリンの脱水素反応によって生じたナフタレン及び水素ガスが供給され、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出する分離タンクと、水素ガス及び前記分離タンク内のナフタレンを前記反応再生兼用タンクに供給する第2の供給装置と、を含んで構成したものである。

【 0 0 1 5 】

第2の発明は、第1の発明の反応と再生とを行なう反応再生兼用タンクを用いたものである。反応再生兼用タンクは、燃料が供給されたときには供給されたデカリンを200℃以上に加熱された触媒上で脱水素反応させて、またはテトラリンとデカリンとの混合燃料を100℃以上に加熱された触媒上で脱水素反応させて、ナフタレン及び水素ガスを生成し、ナフタレン及び水素ガスが供給されたときには供給されたナフタレンを200℃以下の加熱された触媒上で水素化反応させてテトラリンを生成するか、またはデカリンを再生する。反応再生兼用タンクでテトラリンを生成する際には、脱水素反応終了後の触媒の余熱を利用することができる。

【 0 0 1 6 】

第2の発明においても、分離タンクから排出された余剰水素ガスを貯蔵する水素ガス貯蔵タンクを更に設けることができ、水素ガス貯蔵タンクを設けた場合には、水素ガス貯蔵タンク内の水素ガスを前記反応再生兼用タンクに供給して、ナ

フタレンの水素化反応に使用することができる。また、反応再生兼用タンクには、上記と同様に、水素ガス生成装置の外部から水素ガスを供給するようにしてもよい。

【 0 0 1 7 】

上記の第 1 及び第 2 の発明では、脱水素反応しなかった未反応デカリンを回収する未反応デカリン回収装置を更に設けることができる。この回収した未反応デカリンは、貯留タンクに戻して原燃料として使用したり、分離タンクの壁面に付着したナフタレンを除去するために分離タンクに供給したり、供給装置または第 1 の供給装置に供給することができる。

【 0 0 1 8 】

また、脱水素反応により生じた水素ガス量を検出する水素ガス量検出器と、水素ガス量検出器で検出された水素ガス量が所定値以上となるように触媒上の燃料の量を制御する制御手段と、を設けることにより、水素ガス生成量を所定値通りに制御することができる。

【 0 0 1 9 】

ナフタレンは、分離タンク内に貯蔵し、所定のタイミングで水素化することができる。水素化により生成されたテトラリンまたは再生されたデカリンは、貯留タンク、供給装置、または第 1 の供給装置に供給することができる。

【 0 0 2 0 】

上記の水素ガス分離手段は、ナフタレン及びデカリンを吸着しかつ水素ガスを透過する吸着透過装置、水素ガス分離膜、または反応によって生じたナフタレン及び水素ガスを冷却する冷却装置のいずれか 1 つで構成することができる。冷却装置としては、上記未反応デカリン並びに反応によって生じたナフタレンから水素ガスを冷却分離する冷却装置、吸着透過装置としては、加熱再生機能付き高表面積活性炭によるデカリン・ナフタレン吸着分離・水素ガス透過装置、を用いることができる。このデカリン・ナフタレン吸着分離・水素ガス透過装置では、高表面積活性炭によってデカリン及びナフタレンを吸着して水素ガスのみを透過すると共に、加熱再生機能によって加熱することによりデカリン及びナフタレンが高表面積活性炭より離脱され再生される。触媒は炭素担持 Pt 触媒、炭素担持 P

t - I r 複合金属触媒、炭素担持 P t - R e 複合金属触媒、及び炭素担持 P t - W 複合金属触媒のいずれかを用いることができる。

【 0 0 2 1 】

デカリンを主成分とする燃料は、デカリンとテトラリンとの混合燃料を用いることにより、デカリンの脱水素反応の前にテトラリンが脱水素反応するので、速やかに水素ガスを発生させることができる。また、デカリンを主成分とする燃料として、デカリンを含むナフテン系燃料を用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

また、貯留タンク内または貯留タンクと別のタンクに、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料と分離してテトラリンを貯留し、このテトラリンを加熱された触媒上で、燃料の脱水素反応の前に脱水素反応させることにより、燃料の脱水素反応の前に燃料の脱水素反応より速やかに多量の水素ガスを発生させることができる。このため、燃料電池を搭載した車両に本発明の水素発生装置を搭載し、始動時にテトラリンを脱水素反応させることにより始動性を良好にすることができると共に、加速時にテトラリンを脱水素反応させることにより加速応答性を良好にすることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明ではデカリン／ナフタレン反応を利用しており、デカリンは沸点が高く常温での取り扱いが容易であり、ナフタレンは昇華、凝析、または晶析し易くナフタレンと水素ガスとの分離が容易である。また、ナフタレンは、デカリン、テトラリンを含む炭化水素系液相物質に対して揺動性（チキソトロピー）を示し、溶解し易く、他方、ナフタレンからデカリンの再生は航空燃料として公知の安定した技術を使用することができる。これにより、安全で環境に優しく、高純度の水素ガスを発生することができる。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の第 1 の実施の形態を詳細に説明する。本実施の形態は、水素ガスを燃料とする燃料電池が搭載された電気自動車に本発明の実施の形態の水素ガス生成装置を搭載したものである。本実施の形態は、デカリンを

高温触媒の存在下で反応させると、ナフタレンと水素ガスとが生成されるデカリン／ナフタレン反応を利用し、水素ガス分子を吸着貯蔵するのではなく、化学結合で原燃料中に貯蔵するようにしたものである。

【 0 0 2 5 】

図 1 に示すように、本実施の形態は、原燃料であるデカリンを貯留する貯留タンク 1 0、触媒及び触媒を加熱するヒータを備え、貯留タンク 1 0 から供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させてナフタレンと水素ガスとを生成する反応タンク 2 0、及び反応タンク 2 0 から供給されたナフタレン及び水素リッチガスから水素ガスを分離する分離タンク 3 0 を備えている。

【 0 0 2 6 】

貯留タンク 1 0 には、貯留タンクに外部のガソリンスタンドや精油所等からデカリンを初期供給するためのバルブ V 1 を備えた供給配管 1 2 が取り付けられている。貯留タンク 1 0 の底面側の壁面には、供給ポンプ P 1 を備えた供給配管 1 4 の一端が取り付けられている。供給配管 1 4 の他端は複数に分岐され、各分岐端は反応タンク 2 0 の上部に取り付けられたデカリン供給装置 1 6 を構成する複数のデカリン噴射装置 1 6 a, 1 6 b, 1 6 c の各々に接続されている。デカリン供給装置 1 6 は、デカリンが触媒 1 8 上で液膜状態となるようにデカリンを噴射または添加等によって供給する。この液膜状態は、触媒表面がデカリンによって僅かに湿潤した状態であり、過熱（デカリンの沸点を越える温度での加熱）・液膜状態での脱水素反応のとき水素ガス生成量は最大になる。これは、デカリンの蒸発速度が、基質液量（デカリンの液量）が少ない程小さくなり、蒸発速度が小さくかつ高温の状態脱水素反応させることにより転化率が向上するからである。すなわち、蒸発速度は液量・伝熱面積・加熱源と沸点との温度差の各々に比例するので、液体デカリンの量が少なれば蒸発速度が小さくなる。液体デカリンは、加熱触媒上（例えば、200～350℃）でも液膜状態で存在するので、触媒活性サイトは液相からのデカリンの速やかな吸着により充分に高い被覆度で常時補填される。すなわち、触媒表面上で液膜状態で脱水素反応させることにより、触媒表面上で気体で反応させるよりも優れた反応性が得られる。

【 0 0 2 7 】

反応タンク 20 の底面側には、触媒 18 と触媒を加熱する第 1 のヒータ 22 とで構成され、触媒が設けられた高伝熱性基板の表裏で発熱及び吸熱を同時に起こさせる触媒反応器が設けられている。触媒 18 の脱水素化側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成されている。触媒としては、Pt、Pt-Ir、Pt-Re、Pt-W 等の貴金属系の金属を用いた炭素担持 Pt 触媒、炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒、炭素担持 Pt-Re 複合金属触媒、または炭素担持 Pt-W 複合金属触媒を使用することができる。また、触媒金属としてニッケル系の金属を使用してもよい。

【0028】

第 1 のヒータ 22 は図 2 に示すように、オンオフ制御されるスイッチング素子 23 を介して車載バッテリー B に接続されている。また、この触媒 18 の近傍には、触媒表面の温度 T_c を検出する第 1 の温度センサ 24 が取り付けられている。

【0029】

反応タンク 20 の上部には、触媒 18 表面等で蒸発した未反応の気相デカリンを冷却することにより凝縮させて回収する未反応デカリン回収装置 26 が取り付けられている。この未反応デカリン回収装置 26 は、バルブ V2 及び供給ポンプ P2 を備え、未反応デカリンを貯留タンク 10 に戻すための戻し配管 28 を介して貯留タンク 10 に接続されている。また、この未反応デカリン回収装置 26 は、供給ポンプ P3 を備えた供給配管 32 を介して、分離タンク 30 の壁面に取り付けられ分離タンク 30 の壁面に凝析して付着した固体ナフタレンに未反応デカリンを噴射する噴射弁 38 に接続されている。この反応タンク 20 には、水素ガスの圧力から生成された水素ガス量を検出する第 1 の水素圧センサ 36 が取り付けられている。

【0030】

反応タンク 20 は、バルブ V3 を備えた供給配管 34 を介して分離タンク 30 に接続されている。分離タンク 30 の側壁には、加熱再生機能を備えると共に、デカリン、ナフタレン等の有機化合物を吸着除去し、水素を精製して透過させる吸着精製用高表面積活性炭素装置、パラジウムやパラジウム合金で構成された水素透過精製薄膜からなる水素分離膜 40 が設けられている。この水素分離膜 40

で分離された水素ガスは、水素利用装置である車載燃料電池に供給される。

【 0 0 3 1 】

分離タンク 3 0 の外部には、風冷または水冷によって分離タンク 3 0 の側壁を冷却することにより内部の気体ナフタレンを凝析させる冷却装置 4 3 が配置されている。冷却装置 4 3 で分離タンクを冷却することにより、ナフタレンが凝析し、同時に未反応デカリンを凝縮滴下し、未反応デカリンは水素ガスから分離される。一方、濃縮された水素ガスを精製し、ナフタレンとデカリンとを完全に除去するため、水素分離膜 4 0 を用いる。水素ガスを分離精製するにはナフタレン、デカリン等の有機化合物を吸着する能力の高い高表面積活性炭素を冷却し水素ガスだけを透過する膜、若しくはパラジウム合金製水素分離膜を用いることにより効率良く水素ガスを分離することができる。また、この分離タンク 3 0 には、水素ガスの圧力から生成された水素ガス量を検出する第 2 の水素圧センサ 4 2 が取り付けられている。なお、活性炭素に冷却吸着分離させたナフタレンとデカリンは、加熱により適宜離脱再生する。また、分離タンク 3 0 には、分離タンク内に貯留されたナフタレンを排出するためのバルブ V 6 を備えた排出管 4 5 が設けられており、分離タンク 3 0 には、過剰に発生した余剰水素ガスを貯蔵するための図示しない予備水素貯留タンクが接続されてもよい。なお、分離タンク内に貯留されたナフタレン溶液は、排出管 4 5 から、ガソリンスタンド等に設けられたナフタレン貯蔵タンクに排出することができる。

【 0 0 3 2 】

本実施の形態では、更に、ナフタレンを水素化してデカリンまたはテトラリンを再生する再生タンク 5 0 が設けられている。再生タンク 5 0 は、バルブ V 4 及び供給ポンプ P 4 を備えた供給配管 4 4 を介して、分離タンク 3 0 の底面側に設けられたナフタレン溶液貯留器に接続されている。

【 0 0 3 3 】

再生タンク 5 0 の底面側には、触媒 5 2 と触媒を加熱する第 2 のヒータ 5 4 とで構成され、発熱及び吸熱を起こさせる触媒反応器が設けられている。触媒 5 2 の水素化側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成されている。触媒としては、上記で説明した炭素担持 P t 触媒、炭素担持 P t - I r 複合金属触

媒、炭素担持 Pt-Re 複合金属触媒、または炭素担持 Pt-W 複合金属触媒を使用することができる。また、触媒金属としてニッケル系の金属を使用した触媒を用いてもよい。

【0034】

第2のヒータ54は図2に示すように、オンオフ制御されるスイッチング素子55を介して車載バッテリーBに接続されている。また、この触媒52の近傍には、触媒表面の温度 T_c を検出する第2の温度センサ56が取り付けられている。

【0035】

また、再生タンク50には、ガソリンスタンド等の車両外部に設けられた水素ポンベや水の電気分解装置等の設備から水素ガスを供給するための水素ガス供給管58が取り付けられている。この再生タンク50は、ナフタレンと水素ガスとを触媒を用いて水素化反応させてデカリンまたはテトラリンを生成させるものであり、生成されたデカリン及びテトラリンは、バルブV5及び供給ポンプP5を備えた戻し配管60を介して貯留タンク10に供給される。

【0036】

図2に示すように、上記のデカリン供給装置16、未反応デカリン噴射弁38、ポンプP1～P5、バルブV1～V6、水素圧センサ36、42、温度センサ24、56、及びスイッチング素子23、55の各々は、マイクロコンピュータ等で構成された制御装置62に接続されている。

【0037】

以下、本実施の形態の制御装置による制御ルーチンについて説明する。図3は、イグニッションスイッチオンで実行されるメインルーチンを示すものであり、まずステップ100において第1の触媒の温度 T_1c を取り込み、ステップ102において触媒温度 T_1c が予め定められた所定温度以下か否かを判断し、触媒温度 T_1c が所定温度以下の場合には、ステップ104において第1のヒータ22をオンし、触媒温度 T_1c が所定温度を超えている場合にはステップ106において第1のヒータ22をオフする。これにより、第1の触媒の表面温度が所定温度になるように制御される。この所定温度は、200～500℃、好ましくは200～350℃の間の温度、更に好ましくは280℃にすることができる。こ

の理由は、所定温度を 2 0 0℃未満にすると目的とする脱水素反応が高い反応速度、換言すれば十分な燃料電池出力で得られず、3 5 0℃を越えるとカーボンデポジットが生じる可能性を持ち、5 0 0℃を越えると実用的でないからである。

【0 0 3 8】

次のステップ 1 0 8 では、予め定めた所定量（触媒表面上で液膜が得られる直前の量）から徐々に供給量を増加させながらデカリンを供給し、次のステップ 1 1 0 において水素圧センサ 3 6 及び水素圧センサ 4 2 で検出された水素圧の平均値に基づいて、水素圧が増加しているか否か、すなわち水素ガス発生量が増加しているか否かを判断する。水素圧が増加している場合にはステップ 1 0 8 に戻って、デカリン供給量を徐々に増加することを繰り返す。これにより、乾燥した触媒上にデカリンが徐々に供給され、触媒表面が徐々に湿潤して行き、デカリンが液膜状態で供給されるので、水素発生量が最大値に近づく。

【0 0 3 9】

一方、ステップ 1 1 0 において水素圧が低下していると判断されたときは、デカリン供給量が液膜状態より過剰に供給された場合であるので、ステップ 1 1 2 においてデカリン供給量を徐々に減少させながら供給する。ステップ 1 1 4 では、水素圧が低下したか否かを判断し、水素圧が上昇する場合にはステップ 1 1 2 に戻ってデカリン供給量を徐々に減少することを繰り返し、水素圧が低下する場合には、ステップ 1 0 8 に戻ってデカリン供給量を徐々に増加して供給することを繰り返す。

【0 0 4 0】

これにより、デカリンが触媒表面上で常に液膜状態で保持され、水素圧、すなわち水素ガス発生量が最大になるようにデカリンが供給される。

【0 0 4 1】

このようにして生成された水素リッチガスは、バルブ V 3 を開くことにより気相のデカリン及びナフタレンと共に分離タンク 3 0 に供給され、分離タンク 3 0 では冷却装置 4 3 による冷却によりデカリンが凝縮され、かつナフタレンが凝析され、水素分離膜 4 0 により水素ガスが微量のデカリンとナフタレンから分離されて排出され、高純度の水素ガスが燃料電池に供給される。燃料電池で発生した

電力は、電気自動車に搭載されているモータに供給されてモータが駆動されると共に、車載バッテリーBに供給されて蓄電され、また車載電装品等の負荷に供給される。

【0042】

なお、分離タンク内の水素ガスを加圧または高圧状態にしたり、分離タンクの水素ガス出側の圧力を低圧（例えば、負圧）にしたりすることで、水素分離膜による水素分離効率を向上させることができる。上記では、ヒータにより触媒を加熱する例について説明したが、燃料電池で発生する排熱を利用して触媒を加熱してもよく、余剰水素ガスやメチルシクロヘキサン、デカリン貯留タンク内で発生した低沸点炭化水素不純物蒸気等を燃焼させて触媒を加熱してもよい。

【0043】

図16は、デカリン貯留タンク内に発生した低沸点炭化水素不純物蒸気（炭化水素ガス）を燃焼させて触媒を加熱する例を示すものである。触媒18は、上記のように構成された脱水素化側の触媒18Aと脱水素側の裏面に設けられた酸化側の遷移金属酸化物触媒18Bとにより構成されており、触媒18Aと触媒18Bとが高伝熱性基板を介して担持されている。遷移金属酸化物触媒18B側には、燃焼室18Cが形成されており、この燃焼室18Cは、配管21を介して炭化水素ガスと空気とを混合する混合器23に連通されている。混合器23には、バルブV7を備えた空気供給管25が接続されており、また混合器23は、バルブV8を備えた蒸気供給配管27を介してデカリン貯留タンク10の炭化水素ガスが充填する部分に接続されている。

【0044】

触媒18は、脱水素側の裏面により、デカリン貯蔵タンクより供給される炭化水素ガスと空気の混合物を遷移金属酸化物触媒により完全酸化し、必要な脱水素吸熱反応熱を供給する。

【0045】

また、上記では燃料としてデカリンを貯留タンクに貯留する例について説明したが、デカリンとテトラリンとを混合したデカリンを主成分とする燃料、またはデカリンを含むナフテン系炭化水素燃料を用いても良く、デカリンを貯留する貯

留タンクとは別に、テトラリンを貯留するテトラリン貯留タンクを設けてもよい。テトラリンは、デカリンより速やかに脱水素反応が起きるので、テトラリンを用いることにより車両の始動時や加速時等のように速やかに水素ガスを発生させたいとき有効である。

【0046】

図3に示す水素ガス生成処理が実行されている間に、図4に示す割り込みルーチンが所定時間毎に実行され、ステップ120において未反応デカリン回収タイミングか否かが判断され、未反応デカリン回収タイミングである場合は、ステップ122において未反応デカリン回収処理を設定してメインルーチンにリターンする。これにより、バルブV2を開いてポンプP2が所定時間駆動された後バルブV2が閉じられてポンプP2が停止され、未反応デカリン回収装置26に回収されたデカリンが戻り配管28を介して所定量貯留タンク10に供給される。

【0047】

一方、ステップ120で未反応デカリン回収タイミングで無いと判断されたときは、ステップ124においてナフタレン除去処理を設定してメインルーチンにリターンする。これにより、噴射弁38が開かれ、ポンプP3が所定時間駆動され、未反応デカリン回収装置26に回収された未反応デカリンが噴射弁38から分離タンク30壁面に付着しているナフタレンに噴射される。これにより分離タンクの壁面に付着しているナフタレンが溶解して壁面から除去され、分離タンクの底面側に貯留される。そして、車両が停止した時等に、分離タンク30に設けられているバルブV6を開くことにより、ガソリンスタンド等に設けられている回収タンク等に排出される。回収タンクによって回収されたナフタレンは、ガソリンスタンド等に設けられている水素ボンベや水の電気分解装置により発生された水素ガスを用いて水素化されるか、または精油所等で水素化されデカリンが再生され、ガソリンスタンド等において再度原燃料として貯留タンクに供給される。

【0048】

なお、分離タンク壁面に付着しているナフタレンを除去する際には、壁面に付着しているナフタレンに未反応デカリンを噴射しながら図示しない加振装置を用

いて分離タンクを振動させるのが好ましい。また、電気自動車が荒れた路面を走行しているときには、加振装置を用いなくても路面の凹凸によって分離タンクが振動するので、このナフタレン除去処理を電気自動車が荒れた路面を走行しているときに行うようにしてもよい。この場合には加振装置は不要である。なお、凝析したナフタレンは、高圧エアーを噴射することにより除去したり、分離タンク壁面にヒータを設けて所定温度（例えば、80℃程度）に加熱して除去したりしてもよい。

【 0 0 4 9 】

車両を停止させてイグニッションスイッチをオフすると、図5の割り込みルーチンが起動され、ステップ130においてポンプP1を停止してデカリン供給装置16を停止させてデカリン供給を停止すると共に、第1のヒータ22をオフすることにより、水素ガスの生成を停止させる。なお、デカリン供給を停止した後も少量の水素ガスが発生するので、発生した水素ガスは図示しない予備水素貯蔵タンクに貯蔵するようにすればよい。

【 0 0 5 0 】

次のステップ134において第2の触媒の触媒温度 T_{2c} を取り込み、ステップ136において触媒温度 T_{2c} が予め定められた所定温度 T_{2o} 以下か否かを判断し、触媒温度 T_{2c} が処置温度 T_{2o} 以下の場合には、ステップ138において第2のヒータ54をオンし、触媒温度が処置温度を超えている場合にはステップ140において第2のヒータ54をオフする。これにより、触媒温度が所定温度になるように制御される。この所定温度は、150～200℃の間の温度、好ましくは150℃近傍の温度を採用することができる。

【 0 0 5 1 】

次のステップ142では、バルブV4を開いてポンプP4を駆動し、供給配管44を介してナフタレンと未反応デカリンとの混合液を再生タンク50に供給する。また、これと同時に、ガソリンスタンドに設けられている水素ボンベまたは水の電気分解装置から得られる水素ガスを再生タンクに供給し、所定温度に制御された触媒52上でナフタレン水素化反応を行ってデカリンを再生し、バルブV5を開いてポンプP5を駆動し、供給配管60を介して再生デカリンを貯留タン

ク 1 0 に回収する。このとき、再生タンク内の水素ガスは、加圧または高圧にするのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

なお、簡易かつ速やかにナフタレン水素化を行なう場合には、水素ガスを加圧せずに、触媒温度を上記より低温にしてテトラリンを生成させ、それを貯留タンクに供給するようにしてもよい。

【 0 0 5 3 】

上記では、再生タンク 5 0 を車両に搭載する例について説明したが、再生タンクをガソリンスタンド等に設置し、ガソリンスタンド等で水を電気分解して得られる水素を供給してデカリンを再生してもよい。

【 0 0 5 4 】

次に、図 6 を参照して第 2 の実施の形態について説明する。本実施の形態は、第 1 の実施の形態の反応タンクと再生タンクとを一体にした 1 つの反応再生兼用タンクを用いてデカリン脱水素反応とナフタレン水素化反応とを切り換えて行なうようにしたものであり、燃料は第 1 の実施の形態で使用した燃料を用いることができる。なお、図 6 において図 1 と対応する部分には同一符号を付して説明を省略する。

【 0 0 5 5 】

図 6 に示すように、本実施の形態では、図 1 の反応タンク及び再生タンクに代えて、反応再生兼用タンク 7 0 が設けられている。反応再生兼用タンク 7 0 には、デカリン脱水素反応時及びナフタレン水素化反応時に使用されるヒータ 6 8 及び上記で説明した貴金属系の触媒 6 6 からなる反応器が設けられている。また、反応再生兼用タンク 7 0 の上部には、未反応デカリン及び再生されたデカリン（テトラリンを再生する場合にはテトラリン）を液相状態で回収するデカリン回収装置 6 4 が設けられている。このデカリン回収装置 6 4 は、戻り配管 2 8 を介して貯留タンク 1 0 に接続されている。

【 0 0 5 6 】

また、分離タンク 3 0 で分離された余剰水素ガスを貯蔵する予備水素貯蔵タンク 7 2 が設けられ、この予備水素貯蔵タンク 7 2 は、バルブ V 7 を備えた配管 7

4 を介して分離タンク 30 の水素ガス排出側に接続されると共に、バルブ V 8 を備えた配管 76 を介して反応再生兼用タンク 70 に接続されている。

【0057】

本実施の形態では、イグニッションスイッチがオンされると、図 3 で説明したようにヒータ 68 により触媒 66 が 200～350℃ に加熱され、デカリンが液膜状態で供給されて水素ガスが生成される。生成された水素ガスは分離タンク 30 で高純度水素ガスとして分離され、燃料電池に供給されると共に、バルブ V 7 を開くことにより余剰水素ガスが予備水素貯蔵タンク 72 に貯蔵される。このとき、上記の第 1 の実施の形態で説明したように、所定のタイミングで未反応デカリン回収処理及び及び凝析して分離タンク壁面に付着したナフタレンの除去処理が行われる。

【0058】

イグニッションスイッチがオフされると燃料電池による発電が停止されるので、上記で説明したように、反応再生兼用タンクへのデカリン供給が停止されると共に、触媒の温度が 150～200℃、好ましくは 150℃ 近傍の温度に制御される。また、分離タンク 30 に貯留されているナフタレンと予備水素貯蔵タンク 72 に貯蔵されている水素ガスとが、反応再生兼用タンク 70 へ供給され、加圧または高圧水素ガス下でナフタレン水素化反応によりデカリンが再生され、再生されたデカリンは戻り配管を介してデカリン貯留タンクに供給される。

【0059】

イグニッションスイッチオフ直後では、触媒の温度が高温になっているので、触媒の余熱を利用してテトラリンを生成し、生成したテトラリンを貯留タンクに戻すようにしてもよい。この場合には、テトラリンが混入されかつデカリンを主成分とする原燃料が反応再生兼用タンクの触媒に液膜状態で供給される。反応再生兼用タンクでテトラリンを生成する際には、脱水素反応終了後の触媒の余熱を利用することができるので、生成する際に更にエネルギーを加えることなくテトラリンを生成することができる。

【0060】

本実施の形態によれば、反応タンク及び再生タンクを 1 つの反応再生兼用タン

クで構成したので、装置を小型化することができる。また、1つの触媒によりデカリン脱水素化及びナフタレン水素化を行い、イグニッションオフ直後のデカリン脱水素化による余熱をナフタレン水素化に利用しているので、エネルギー消費量を少なくすることができる。

【0061】

次に、反応器等の他の例について説明する。以下で説明する例は、上記の各実施の形態に適用することができる。

【0062】

図7の反応器は、ヒータによる加熱、燃料電池の余熱、または余剰水素ガスの燃焼等によって加熱される熱伝導体80を挟むように触媒82を配置したものである。デカリンは、デカリン供給装置の噴射装置から各々の触媒82に液膜状態で供給される。

【0063】

図8(A)は、波状の反応器を用いたものである。図8(B)に示すように、デカリン供給装置は、多数の噴出孔が穿設された噴出部84が櫛歯状に配列された一对のデカリン供給装置86を、一方のデカリン供給装置の噴出部間に他方のデカリン供給装置の噴出部が位置するように配置して構成されている。図7と同様にして熱伝導体80を挟むように触媒82を配置して構成した反応器は、各デカリン供給装置の噴出部間に位置するように波状に屈曲して配置されている。

上記の各反応器によれば、熱伝導体の両側に触媒を配置しているので、デカリン脱水素化及びナフタレン水素化における熱効率を向上させることができる。

【0064】

図9は、未反応デカリン回収装置の他の例を示すものである。この未反応デカリン回収装置は、未反応のデカリン及びデカリン脱水素化により生じたナフタレンを効率よく回収するために、反応タンクの触媒82に近接して配置されている。触媒82は、触媒を支持する熱伝導体80上に設けられていて、この未反応デカリン回収装置は、触媒にできるだけ近接して配置され、気体を段階的に冷却する複数の冷却部を備えている。触媒に最も近接した第1冷却部85は、気相デカリンを液化するために使用され、デカリン供給装置86から供給され触媒で蒸

発した気体を第 1 の所定温度（例えば、80～190℃）に冷却する。これにより、デカリンが液化され、再度触媒上に供給される。また、第 1 冷却部 85 の上方に位置する第 2 冷却部 87 は、第 1 冷却部 85 を通過した気体を第 1 の所定温度より低い第 2 の所定温度（例えば、80℃以下）に冷却する。これにより、ナフタレンが凝析され、ナフタレン回収タンクに供給される。

【0065】

図 9 の例では、反応タンク内でナフタレンを凝析しているの、分離タンクを冷却する冷却装置は不要になる。また、この例では、蒸発したデカリンを迅速に液化して回収し再度触媒上に戻すことができるので、水素ガス生成効率及び生成速度を向上させることができる。

【0066】

図 10 は、燃料電池等の水素利用装置の排熱を利用して触媒を加熱する構成を示すものである。触媒は、6 つの板状触媒 18A～18D を反応面が外側を向きかつ加熱面が対向すると共に、内部に空洞が生じるように、矩形状に組み合わせて構成されている。

【0067】

触媒の反応面側には、デカリン供給装置 86 からデカリンが液膜状態で供給され、内部には水素利用装置の排熱が伝導されて加熱される。なお、この排熱は、回収タンク 90 の触媒加熱、及び分離タンクのナフタレン除去にも利用することができる。

【0068】

図 11 は、反応器の他の例を示すものであり、触媒 92 は円盤状に形成され、デカリンはデカリン供給装置 86 から触媒表面の一部分に供給される。触媒を回転した状態で、デカリン供給装置からデカリンを供給すると、触媒上のデカリン供給部が徐々に移動するので、デカリンを過剰に供給した場合においても触媒が一回転する間に触媒上のデカリン供給部分で液膜状態を生成することができ、これにより高水素ガス転換率で常時水素ガスを発生することができる。

【0069】

図 12 は、図 8 (A) と略同様の構成であり、多数の噴出孔を左右に備えた噴

出部 8 4 を櫛歯状に配列したデカリン供給装置 8 6 を用い、噴出部 8 4 間に熱伝導体 8 0 及び触媒 8 2 からなる反応器を配列したものである。

【0070】

図 1 3 は、分離タンク 3 0 内に水素ガス分離膜で構成されたピストン 4 1 を摺動可能配置したものである。このピストン 4 1 は、ばね等の付勢手段によって常時分離タンク 3 0 の容積が減少する方向に付勢されており、分離タンク内に水素リッチガスを供給することにより、付勢手段の付勢力に抗して移動されるため、分離タンク 3 0 内の水素リッチガスを加圧または高圧状態とすることができるので、水素ガス分離性能を向上し、高純度水素を水素利用装置に供給することができる。なお、本実施の形態ではピストンを用いて水素ガスを高圧状態にしたが、ピストンに代えて水素加圧器を用いることにより水素ガスを高圧状態にすることもできる。なお、図 1 3 において、水素分離膜の水素ガス出側を負圧にすることで水素ガス分離性能を向上することもできる。

【0071】

図 1 4 は、燃料電池等の水素利用装置に直接水素分離膜 4 0、及び触媒と熱伝導体とからなる反応器 9 6 を配置し、水素利用装置の外部からデカリンを供給して、配管を用いることなく水素利用装置に水素ガスを供給するようにしたものである。この例によれば、水素利用装置に直接水素分離膜及び反応器を配置したので、装置を小型化することができると共に、水素利用装置からの排熱を効率よく利用することができる。

【0072】

図 1 5 は、分離タンク壁面に付着したナフタレンを除去する方法を概念的に示したものである。このナフタレンは、温水（例えば、80℃以上）、電流による加熱、高圧エアーの供給、振動等によって除去することができる。

【0073】

上記の実施の形態では、水素利用装置として車載燃料電池を例に説明したが、本発明は車載燃料電池以外の水素利用装置に適用することができる。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、デカリン／ナフタレン反応を利用して生成した水素ガスを分離するようにしているため、水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上することができる、という効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 の実施の形態を示す概略図である。

【図 2】 本発明の第 1 の実施の形態の制御装置を示すブロック図である。

【図 3】 本発明の第 1 の実施の形態のメインルーチンを示すブロック図である。

【図 4】 本発明の第 1 の実施の形態の所定時間毎に実施される割り込みルーチンを示す流れ図である。

【図 5】 本発明の第 1 の実施の形態をイグニッションスイッチオフで割り込まれる割り込みルーチンを示す流れ図である。

【図 6】 本発明の第 2 の実施の形態を示す概略図である。

【図 7】 本発明の反応器の他の例を示す概略図である。

【図 8】 (A) は本発明の反応器の更に他の例を示す概略図であり、(B) は (A) の B 部の拡大図である。

【図 9】 反応器と冷却装置とを示す概略図である。

【図 10】 排熱を利用した反応器を示す概略図である。

【図 11】 回転円盤状の触媒を利用した反応器を示す概略図である。

【図 12】 (A) は本発明の反応器の更に他の例を示す概略図であり、(B) は (A) の B 部の拡大図である。

【図 13】 内部を加圧または高圧にする分離タンクを示す概略図である。

【図 14】 水素利用装置に水素分離膜を組み込んだ水素生成装置を示す概略図である。

【図 15】 タンク壁面に付着したナフタレンを除去する状態を示す概念図である。

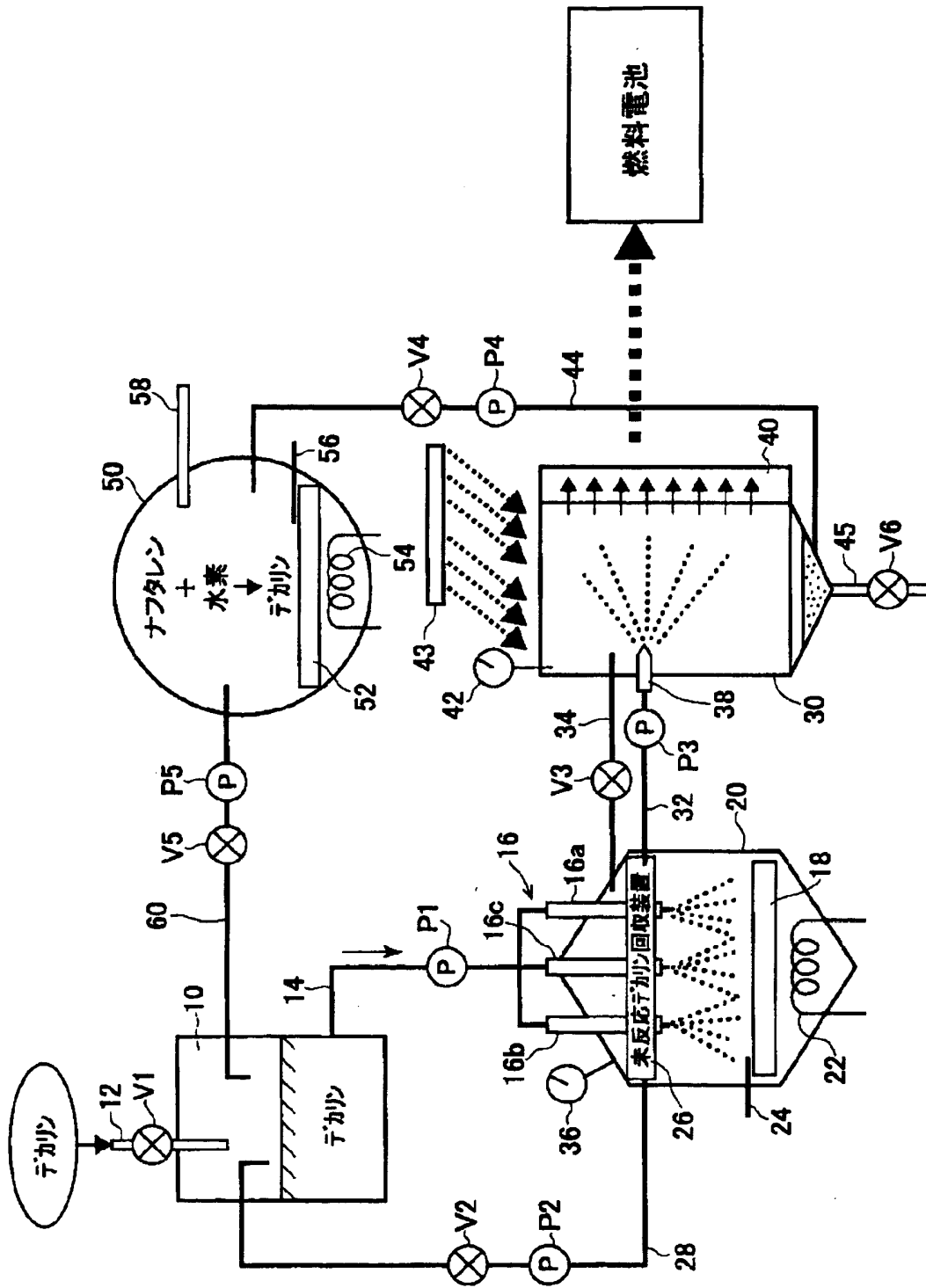
【図 16】 本実施の形態の触媒加熱部分の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

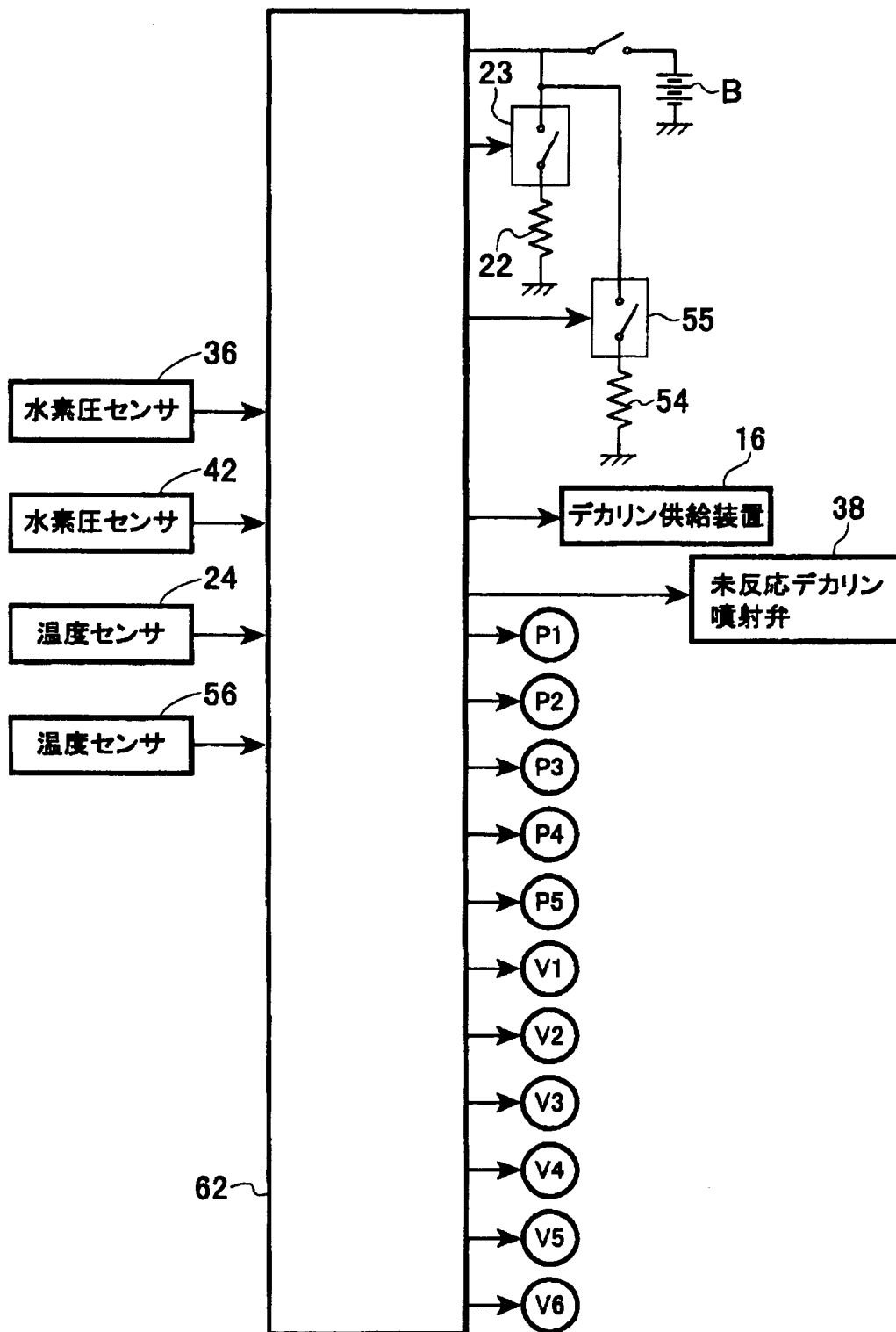
- 1 0 貯留タンク
- 2 0 反応タンク
- 3 0 分離タンク
- 4 0 水素分離膜
- 5 0 再生タンク

【書類名】 図面

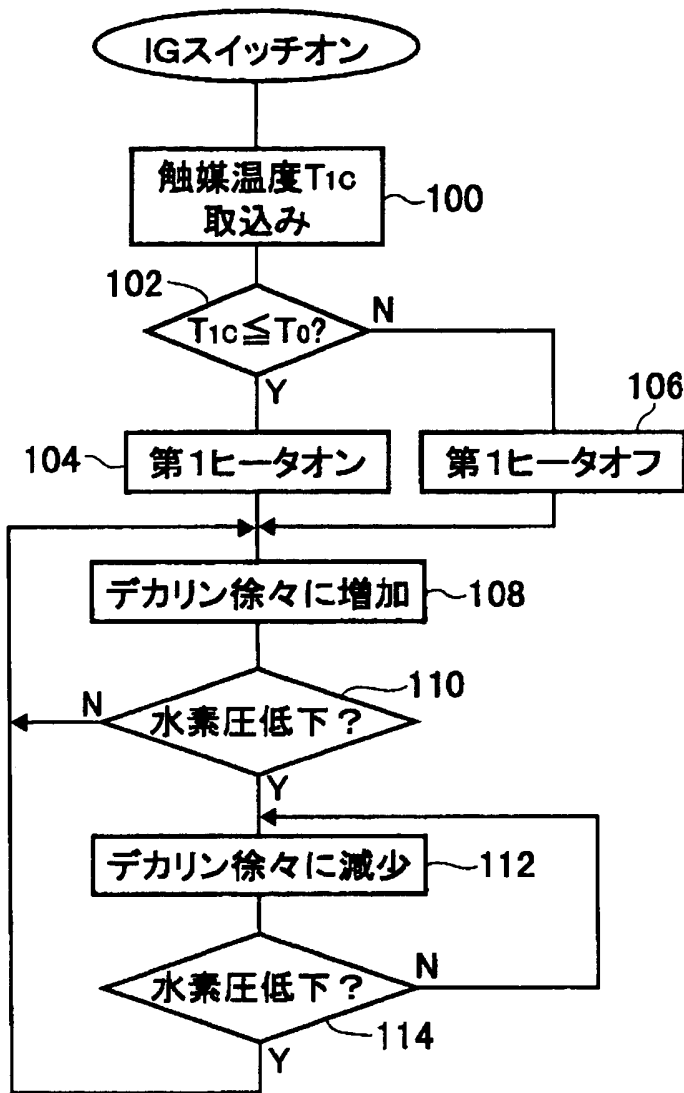
【図1】



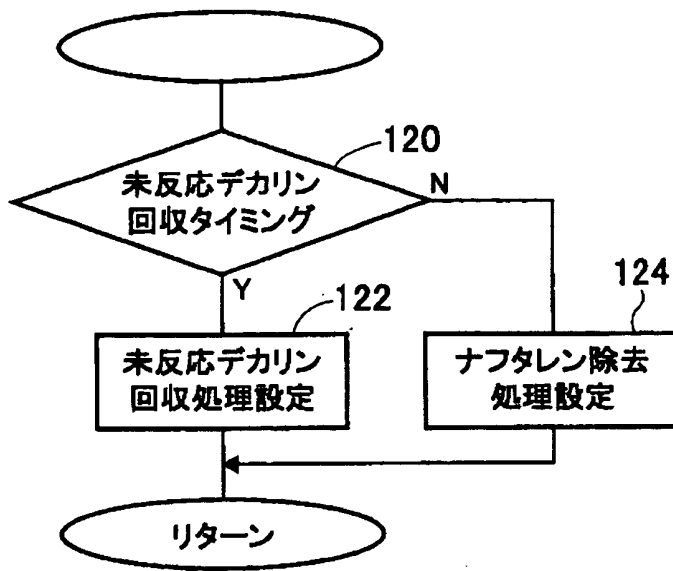
【図 2】



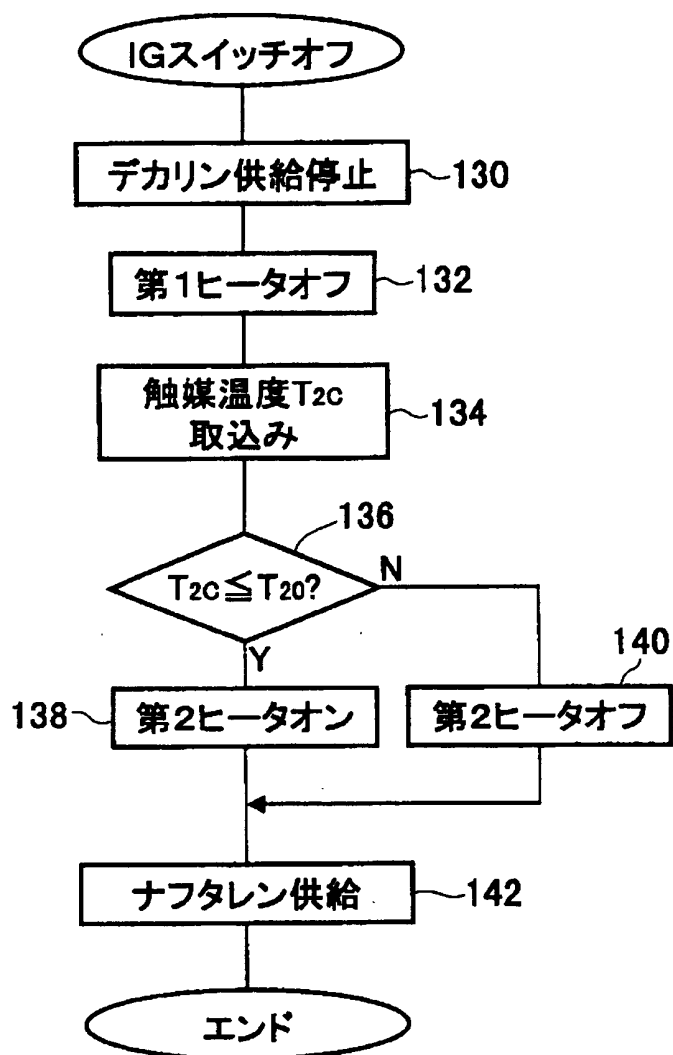
【図 3】



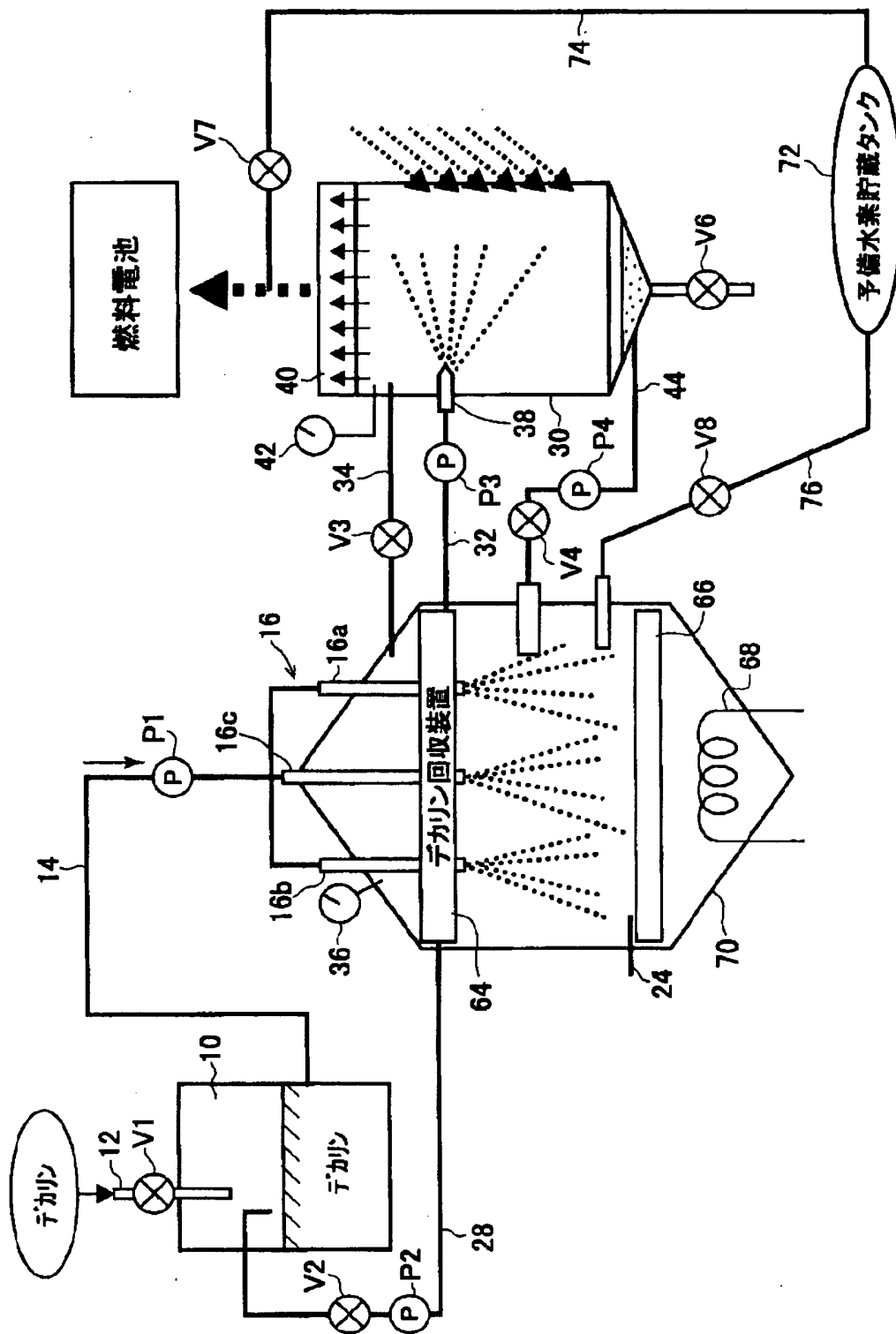
【図 4】



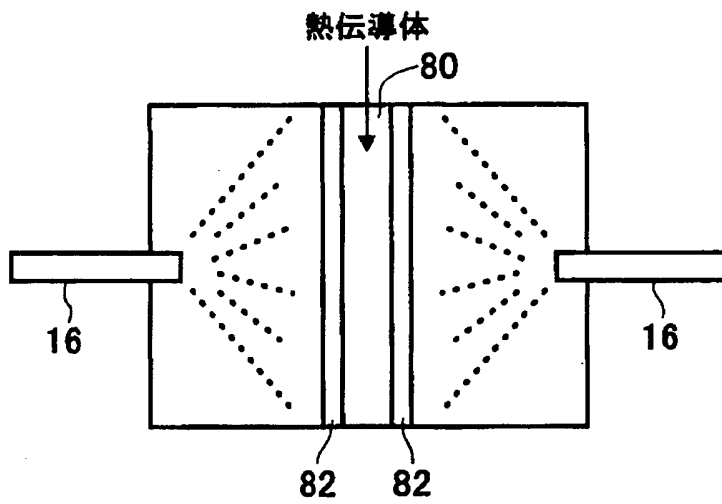
【図 5】



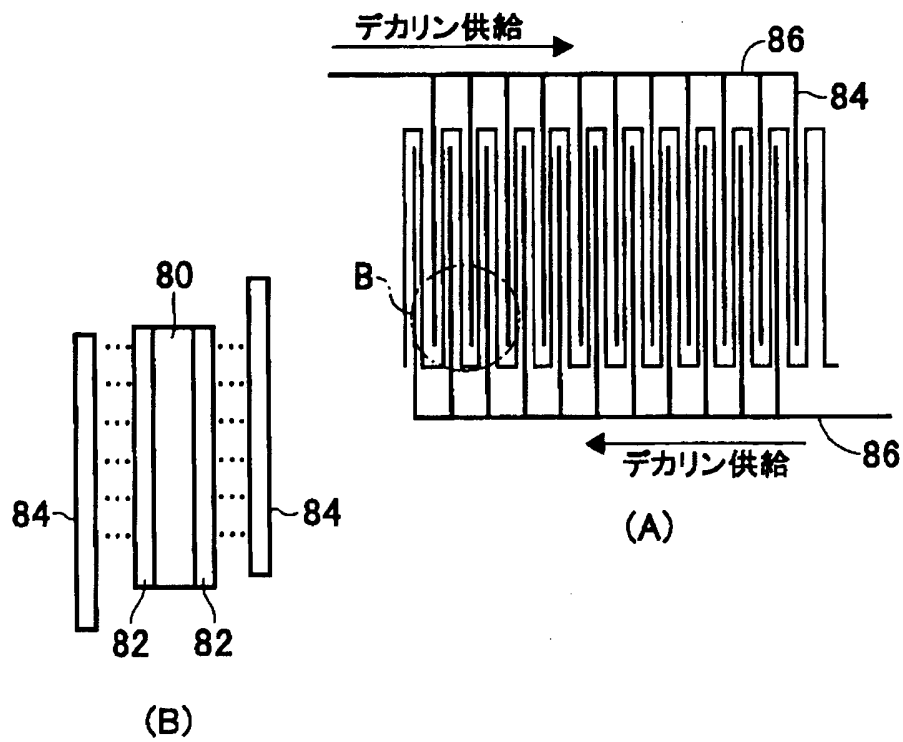
【図6】



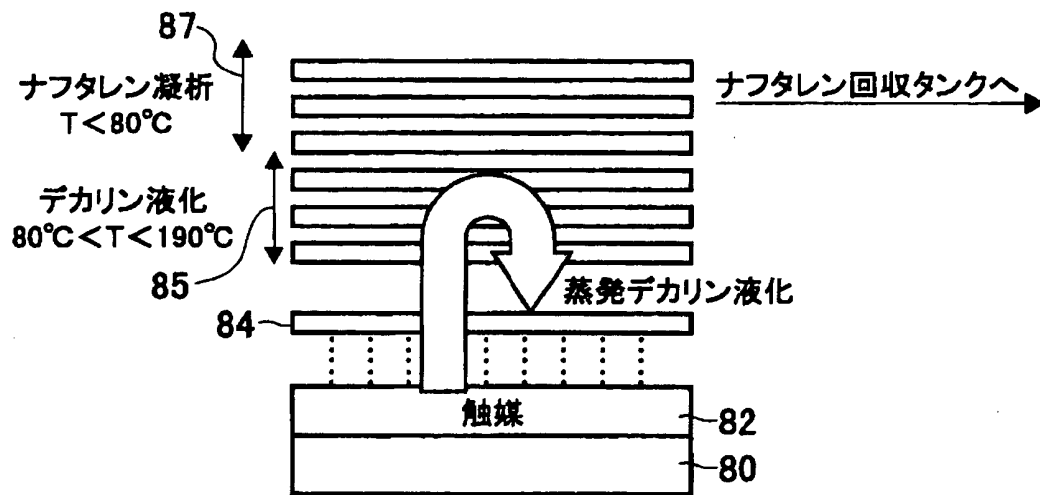
【図 7】



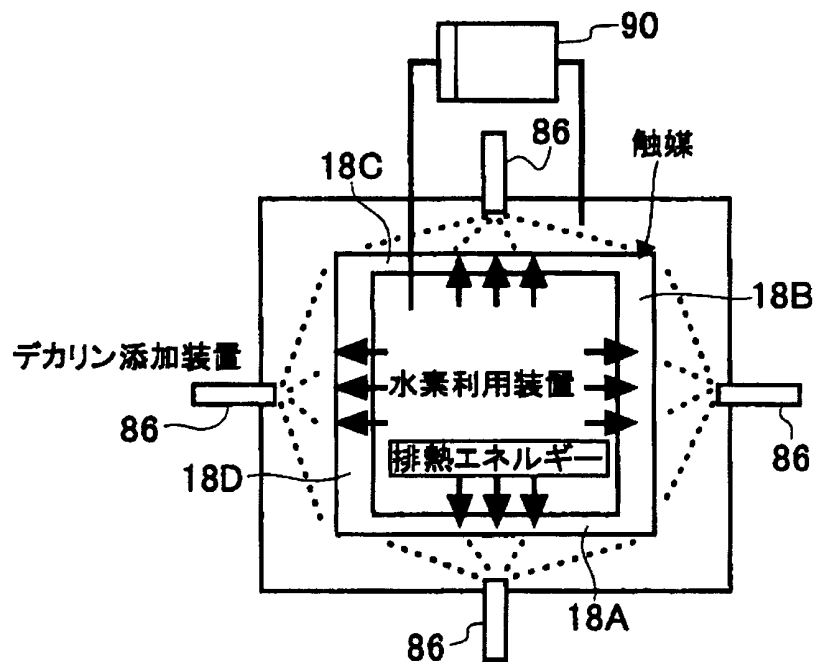
【図 8】



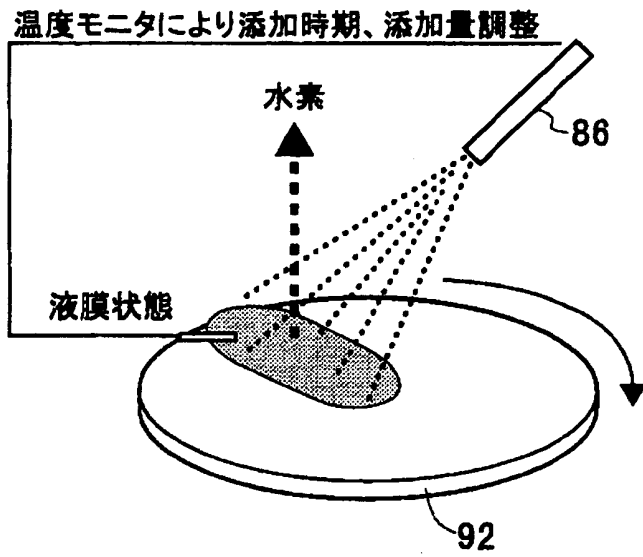
【図9】



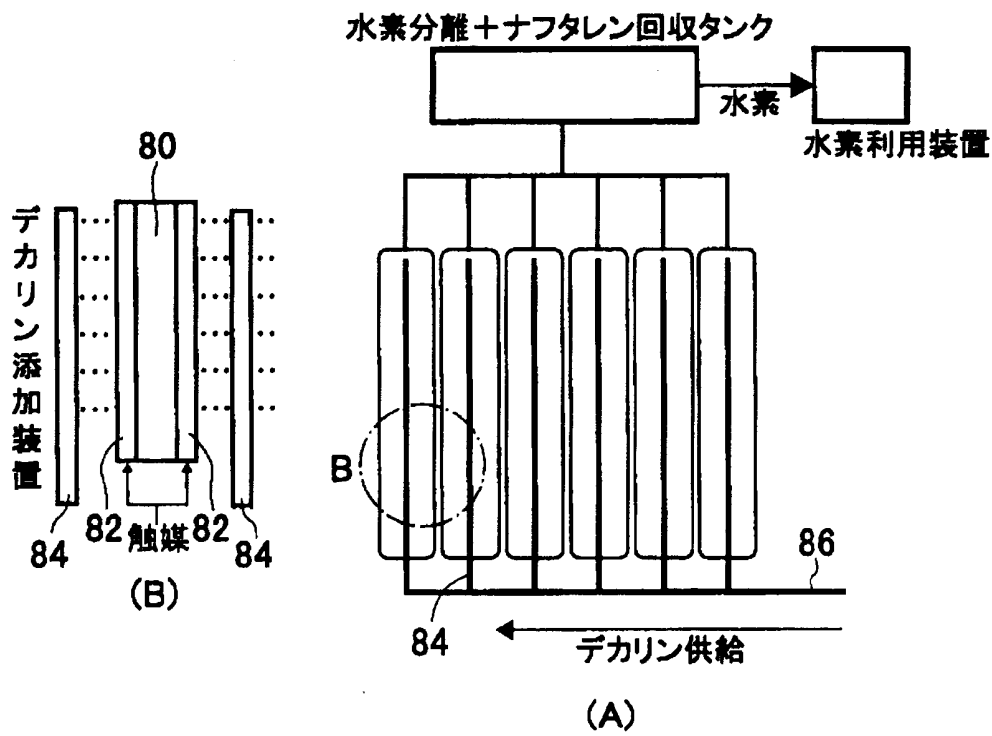
【図10】



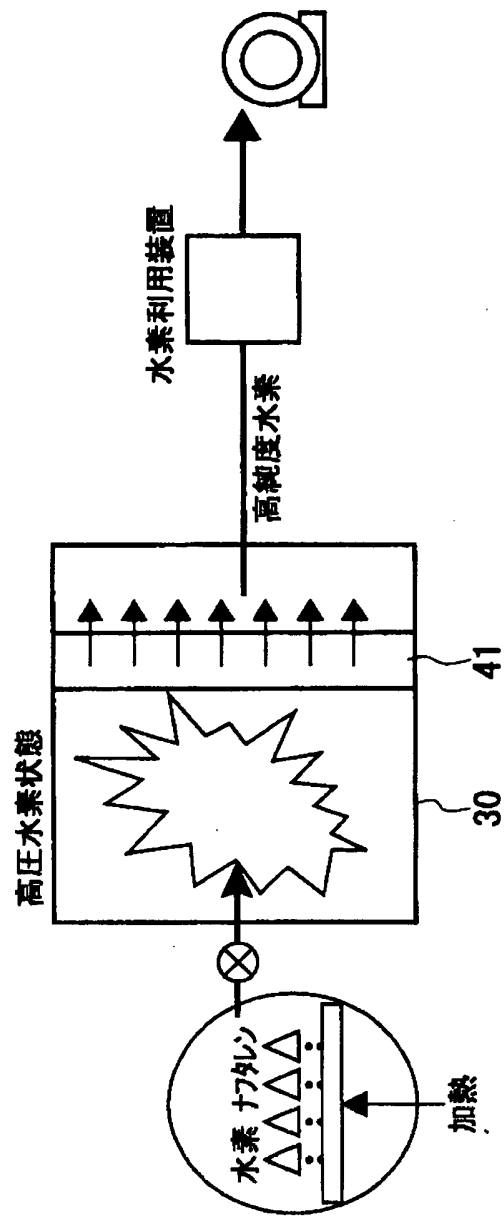
【図 1 1】



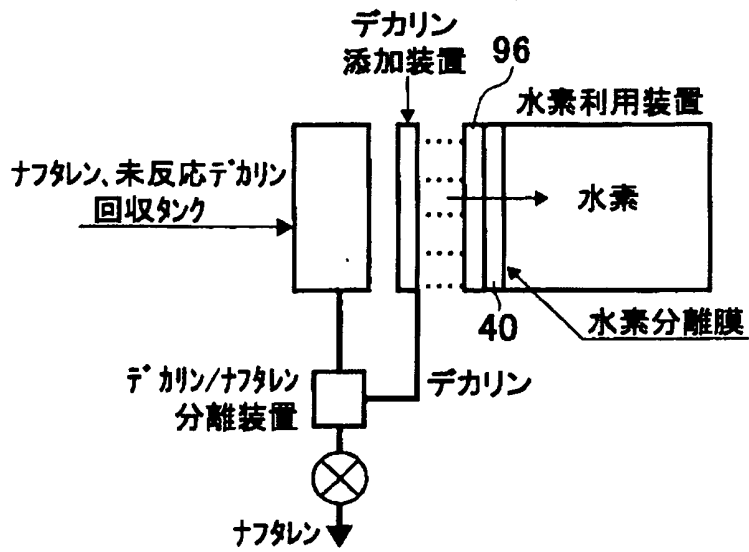
【図 1 2】



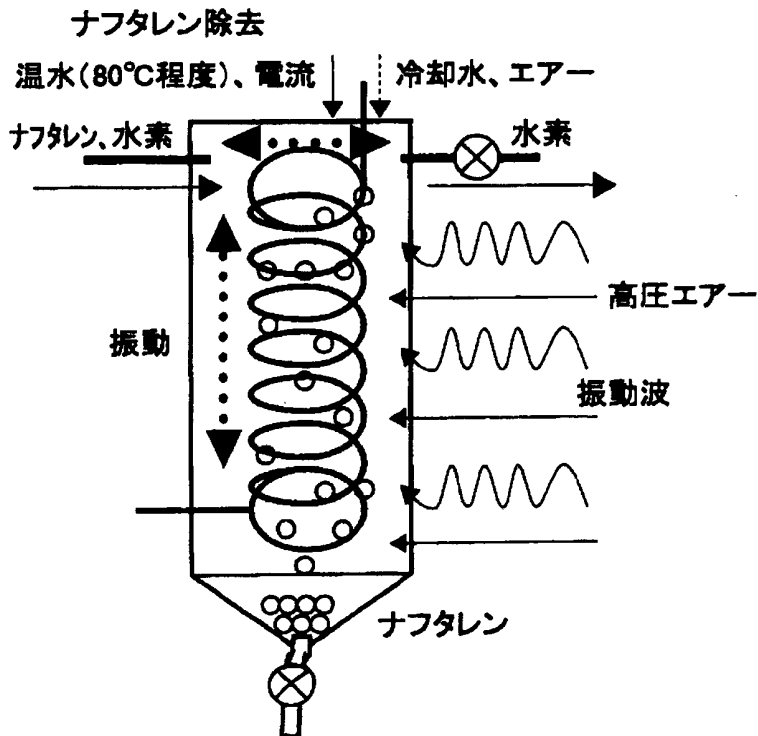
【図 1 3】



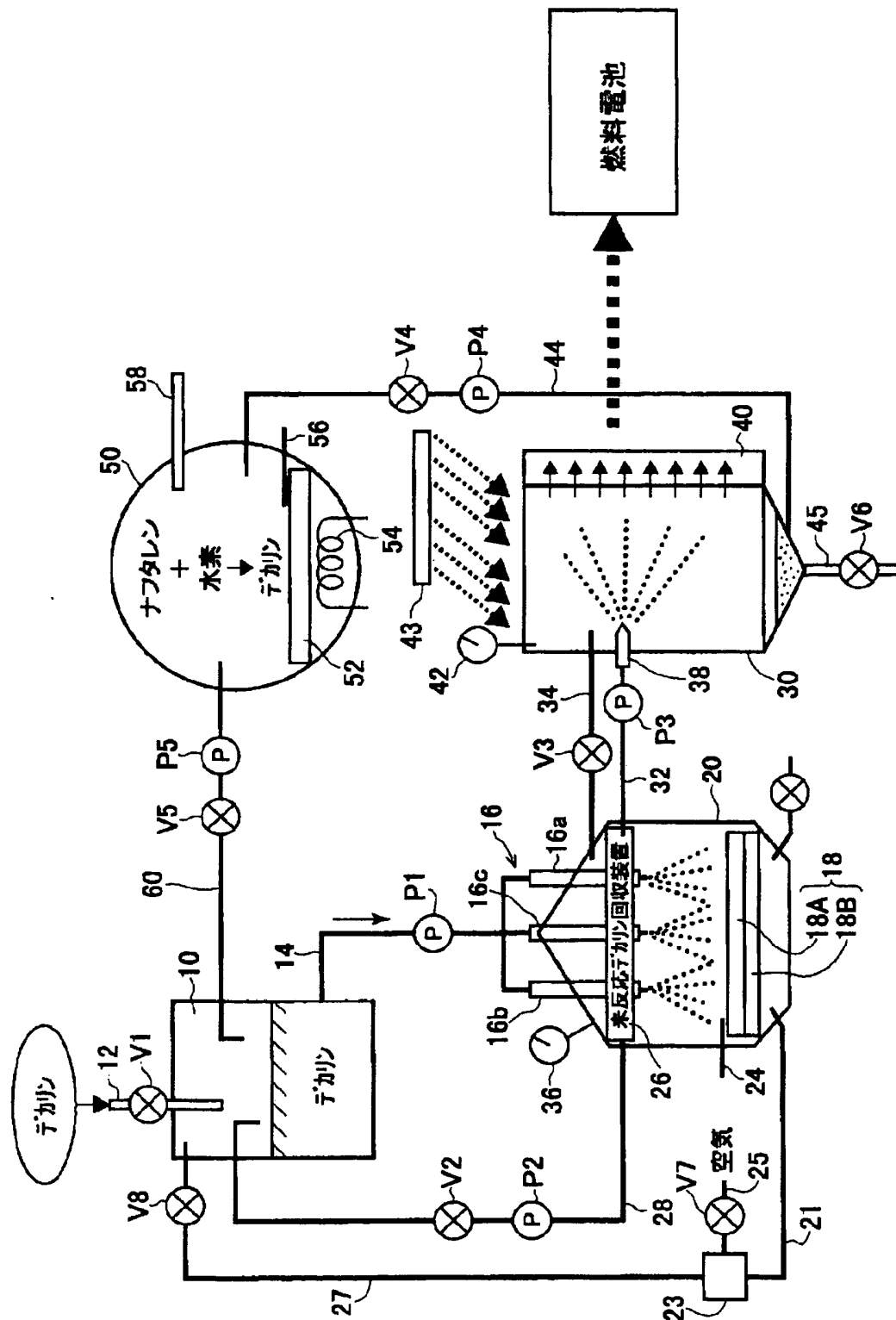
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 デカリン／ナフタレン反応を利用して水素使用装置に高純度の水素ガスを供給し、水素使用装置の効率を向上する。

【解決手段】 原燃料であるデカリンを貯留する貯留タンク10、触媒及び触媒を加熱するヒータを備え、貯留タンク10から供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させてナフタレンと水素ガスとを生成する反応タンク20、及び反応タンク20から供給されたナフタレン及び水素リッチガスから水素分離膜40を用いて水素ガスを分離して排出する分離タンク30を備えている。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000125370]

1. 変更年月日	2001年 2月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都新宿区神楽坂1-3
氏 名	学校法人東京理科大学